第 51 卷 第 4 期
2015 年 4 月 第417-424页

金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.4
Apr. 2015 pp.417-424页

含Nb-Ti低碳微合金钢中纳米碳化物的相间析出行为*

李小琳 王昭东

(东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要 采用热膨胀实验研究了等温温度对Nb-Ti微合金钢组织、性能及析出行为的影响规律, 利用TEM对不同温度等温后试样的析出行为进行观察和分析. 结果表明, 不同温度等温后试样中均可观察到相间析出碳化物, 且降低等温温度可显著细化相间析出碳化物所在面面间距、相间析出碳化物所在面内析出物间距及相间析出碳化物尺寸. 具有层状分布特征的相间析出碳化物所在面呈现弯曲和平直2种形态, 其中平直型相间析出碳化物所在面平行于铁素体的{011}, {012}, {013}和{035}面. 经HRTEM确定相间析出碳化物具有NaCl型晶体结构, 晶格常数为0.434 nm, 且与铁素体基体符合Baker-Nutting (B-N)关系, 经EDS分析确定相间析出碳化物为(Nb, Ti)C. 利用Orowan机制对析出强化量进行估算, 结果表明不同等温温度下析出强化量均大于300 MPa.

关键词 Nb-Ti微合金钢, 相间析出, Vickers硬度, 高分辨透射电子显微术, 取向关系, 错配度

中图法分类号 TG113 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)04-0417-08

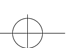
INTERPHASE PRECIPITATION BEHAVIORS OF NANOMETER-SIZED CARBIDES IN A Nb-Ti-BEARING LOW-CARBON MICROALLOYED STEEL

LI Xiaolin, WANG Zhaodong
State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819
Correspondent: WANG Zhaodong, professor, Tel: (024)83686426,
E-mail: zhaodongwang@263.net

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51234002)
Manuscript received 2014-10-27, in revised form 2015-02-06

ABSTRACT High strength low alloy steels utilize chemical composition design of low carbon content and are microalloyed with Nb, V and Ti, or other additions, such as Mo and B, *etc*. The increase of strength is attributed to grain refinement strengthening, solid-solution strengthening, dislocation strengthening and precipitation hardening. Moreover, the precipitation hardening attracts more and more attentions. However, the detailed results on the sheet spacing, inter-particle spacing, crystallography, composition and the nucleation site of the interphase precipitation carbides in Nb-Ti containing steels have not been reported as yet. In this work, the microstructure, mechanical properties and precipitation behaviors in a low carbon Nb-Ti microalloyed steel were investigated using the dilatometer and TEM. The results show that the interphase precipitation can be observed for different isothermal temperatures and the sheet spacing, inter-particle spacing and size of the interphase precipitation carbides are refined by lowing isothermal temperature. The characteristic sheets of interphase precipitation carbides were identified as planar and curved. The planar sheets of interphase precipitation carbides have been analyzed and found to be parallel with {011},{012},{013}and {035} planes of ferrite. Moreover, the interphase precipitation carbides which have been de-

* 国家自然科学基金资助项目51234002
收到初稿日期: 2014-10-27, 收到修改稿日期: 2015-02-06
作者简介: 李小琳, 女, 1990年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00582



termined to be (Nb, Ti)C have a NaCl-type crystal structure with a lattice parameter of 0.434 nm and obey the Baker-Nutting (B-N) orientation relationship with respect to ferrite matrix. The contribution of the interphase precipitation hardening to the yield strength of the experiment steel has been estimated above 300 MPa, based on the Orowan mechanism.

KEY WORDS Nb-Ti-bearing microalloyed steel, interphase precipitation, Vickers hardness, HRTEM, orientation relationship, lattice misfit

微合金高强钢(HSLA)由于其高强度、高韧性和优异的焊接性能而被广泛使用, 这类钢采用低碳成分设计以保证良好的焊接性能[1], 同时添加Nb, V, Ti和Mo等一种或多种微合金元素, 主要通过细晶强化、固溶强化、相变强化和沉淀强化来保证实验钢的强度[2, 3]. 过去, 研究人员[4]认为, 添加微合金元素的主要作用是细晶强化, 而析出强化的贡献很小. 然而, 近年来Funakawa等[5]以Ti-Mo微合金钢为基础成功开发出一种具有良好扩孔性能的高强钢, 并将其商业命名为“NANOHITEN”, 这类钢的特征在于铁素体基体上分布着大量尺寸约为3 nm的相间析出(Ti, Mo)C, 对屈服强度的贡献可达300 MPa. 这一突破性成果彻底改变了研究人员对微合金元素作用的认识. 此后, 文献[6~12]分别对Ti, Nb, V, Ti-Mo, V-Ti和Nb-V-Ti等微合金体系中相间析出碳化物的晶体结构、取向关系及强化效应进行了报道, 研究均表明, 相间析出碳化物具有NaCl型晶体结构, 与基体符合Baker-Nutting (B-N)或Nishiyama-Wassermann (N-W)关系, 通过Orowan机制计算得出析出强化量均大于300 MPa.

除了相间析出碳化物的晶体结构及强化效应外, 相间析出碳化物的分布形态也受到了广泛关注. Smith和Dunne[13]研究了不同微合金钢中相间析出碳化物的分布形态, 并归结为以下2种类型: (1) 相间析出碳化物所在面平直的相间析出(PIP), (2) 相间析出碳化物所在面弯曲的相间析出(CIP). Honeycombe[14]提出了“台阶机制”来解释在Fe-0.15C-0.75V微合金钢中观察到的相间析出碳化物所在面平行于部分共格界面$\{110\}_\alpha//\{111\}_\gamma$的PIP. Ricks和Howell[15]以及Bhadeshia[16]分别提出“准台阶机制”和“弓出机制”来解释在Fe-0.2C-10Cr实验钢中观察到的相间析出碳化物所在面平行于非共格相界面的CIP. Okamoto等[6]在含Nb低碳微合金钢中观察到相间析出碳化物所在面平行于铁素体的{112}, {114}和{116}面, Yen等[11]在含Ti-Mo低碳微合金钢中观察到相间析出碳化物所在面平行于铁素体的{210}, {211}和{111}面, 这些现象都与“台阶机制”相违背, 其机理还有待于进一步研究.

本工作选取了还未得到大量关注的Nb-Ti微合金体系, 利用高分辨透射电子显微术, 对等温淬火后得到的相间析出碳化物的晶体结构、晶格常数以及其与基体的取向关系进行了研究, 并利用错配度原理[17]确定了相间析出碳化物的具体形核位置.

1 实验方法

实验用Nb-Ti微合金钢的化学成分(质量分数, %)为: C 0.15, Si 0.26, Mn 0.98, Nb 0.03, Ti 0.07, P 0.016, S 0.004, N 0.0026, Fe余量. 实验钢采用150 kg真空感应炉熔炼并浇注, 切去缩孔, 锻为100 mm × 100 mm × 120 mm的钢坯. 将钢坯重新加热至1250 ℃保温2 h, 在450 mm二辊可逆热轧实验轧机上进行7道次轧制, 最终板厚约为12 mm. 将12 mm厚钢板置于1250 ℃箱式电阻炉中保温72 h, 使碳化物尽可能完全溶解于基体, 然后淬火至室温. 从处理后的钢板上切取直径3 mm, 长10 mm的标准热膨胀试样.

热处理实验在Formaster-FII膨胀仪上进行, 工艺如图1所示. 先将试样以10 ℃/s的加热速率加热至1250 ℃, 保温3 min进行奥氏体化; 再以50 ℃/s的冷却速率超快冷至690, 660, 630和600 ℃, 并在以上温度等温20 min使之发生铁素体相变, 最后采用He气淬火至室温.

利用线切割于热电偶下方约1 mm处将热膨胀试样切开, 经过机械研磨和抛光后采用4% (体积分数)的硝酸酒精溶液腐蚀约15 s, 通过LEICA DMIRM

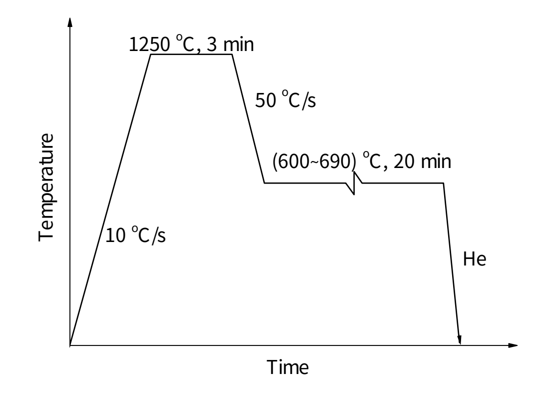


图1 热处理工艺流程图

Fig.1 Schematic of the heat treatment

光学显微镜(OM)观察其金相组织. 采用HV-50 Vickers显微硬度计测定试样中铁素体的显微硬度, 载荷为25 g, 加载时间为10 s, 每个试样检测20个点取平均值.

为了观察试样在不同等温温度后的析出行为, 从热膨胀试样上切取厚度约为300 μm的圆片, 机械减薄至50 μm, 然后采用双喷减薄仪于9% (体积分数)的高氯酸酒精溶液中进行双喷减薄, 双喷电压为30~35 V, 温度为–20 ℃, 使用Tecnai G^2 F20场发射透射电子显微镜(TEM)对析出粒子的尺寸、形貌及分布规律进行观察, 并利用高分辨透射电子显微术(HRTEM)确定其晶体结构、晶格常数以及与铁素体基体之间的取向关系, 利用能谱(EDS)确定其化学成分.

2 实验结果

2.1 显微组织

图2为不同温度等温后试样的热膨胀曲线. 可以看出, 等温铁素体转变满足“C曲线”规律, 在630 ℃保温试样的膨胀量最大. 这是由于, 随着等温温度的降低, 相变驱动力增大, 使得铁素体转变速率增大, 然而继续降低等温温度, 由于C原子扩散受到抑制, 导致铁素体转变速率降低.

图3为不同温度等温后试样的OM像. 可以看出, 试样的组织均由铁素体与马氏体2相组成, 其中白色衬度相为铁素体, 是在等温过程中形成的; 黑色衬度相为马氏体, 是由等温过程中未转变奥氏体在后续的He气淬火过程中形成的. 经过测量, 690, 660, 630和600 ℃等温后铁素体的体积分数分别29%, 64%, 92%和79%. 可见, 铁素体的体积分数随等温温度的降低先增加后减小, 在630 ℃等温获得的铁素体体积分数最大, 与图2热膨胀实验结果相互印证.

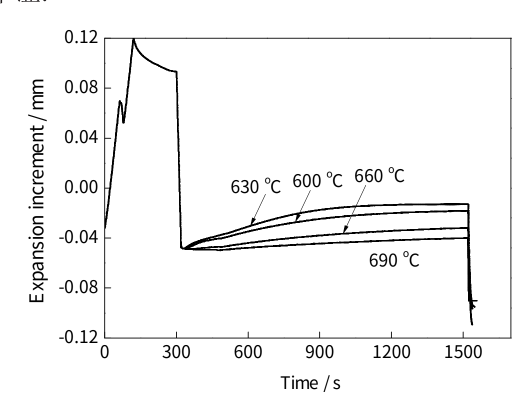


图2 不同温度等温后试样的热膨胀曲线

Fig.2 Dilation curves of the specimens isothermally treated at different temperatures for 20 min

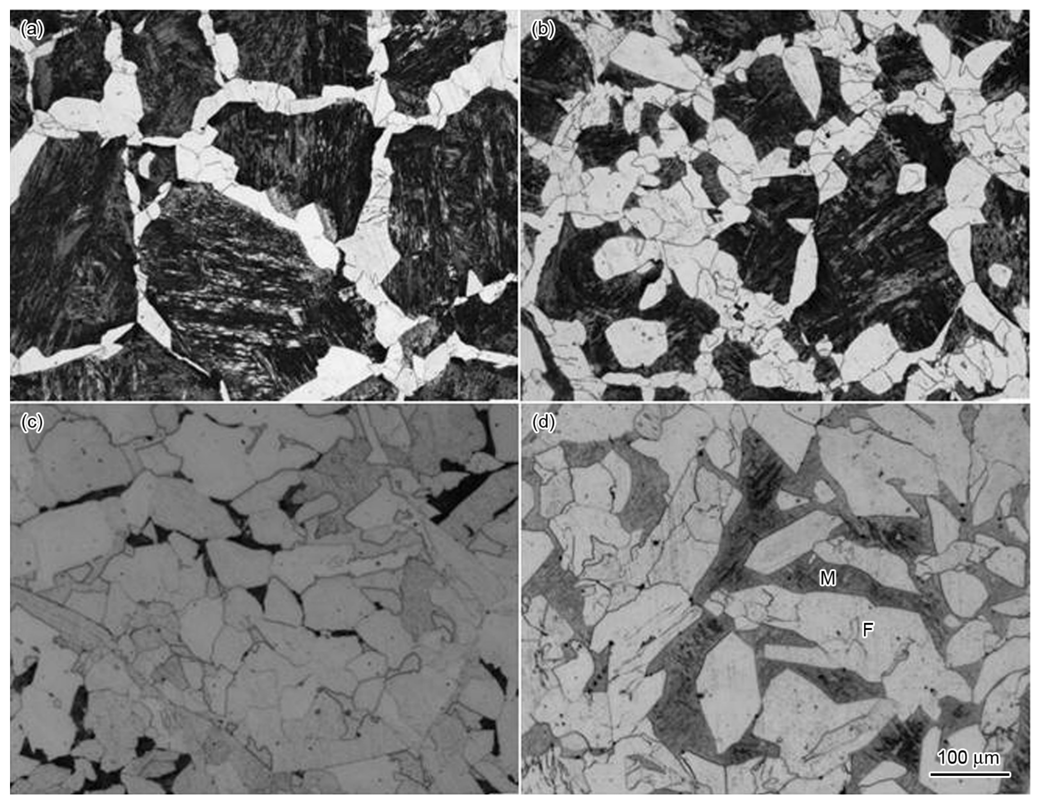


图3 不同温度等温后试样的OM像

Fig.3 OM images of the specimens isothermally treated at 690 ℃ (a), 660 ℃ (b), 630 ℃ (c) and 600 ℃ (d) for 20 min (F—ferrite, M—martensite)

2.2 析出行为

微合金钢中相间析出碳化物的层状排列特征很难被观察到, 其原因是当相间析出碳化物的尺寸(<10 nm)远小于TEM试样的厚度(约100 nm)时, 往往必须将相间析出碳化物所在的铁素体晶粒旋转到特殊角度, 才能观察到相间析出碳化物的层状排列特征, 因此在进行相间析出行为研究时, 必须先建立正确的观察方法. 图4为相间析出碳化物观察示意图. 可以看出, 沿着不同的晶带轴观察会产生不同的形态. 假设电子束方向为[u, v, w], 相间析出平面平行于{h, k, l}面, 只有当$hu+kv+lw=0$时才可以观察到层状特征的相间析出碳化物; 当$hu+kv+lw\neq0$时, 相间析出碳化物的层状特征消失, 呈现弥散分布特征. 本实验通过倾转样品, 使得相间析出碳化物所在平面的晶带轴与电子束入射方向平行, 以此观察不同温度等温后试样的相间析出行为.

图5为不同温度等温后相间析出碳化物的TEM像. 可见, 690 ℃等温后, 试样的相间析出碳化

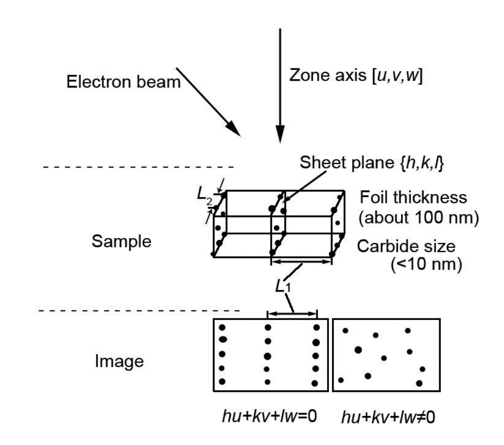


图4 相间析出碳化物的TEM观察示意图

Fig.4 Schematic of TEM observation about the interphase precipitation carbides (L_1—sheet spacing, L_2—inter-particle spacing)

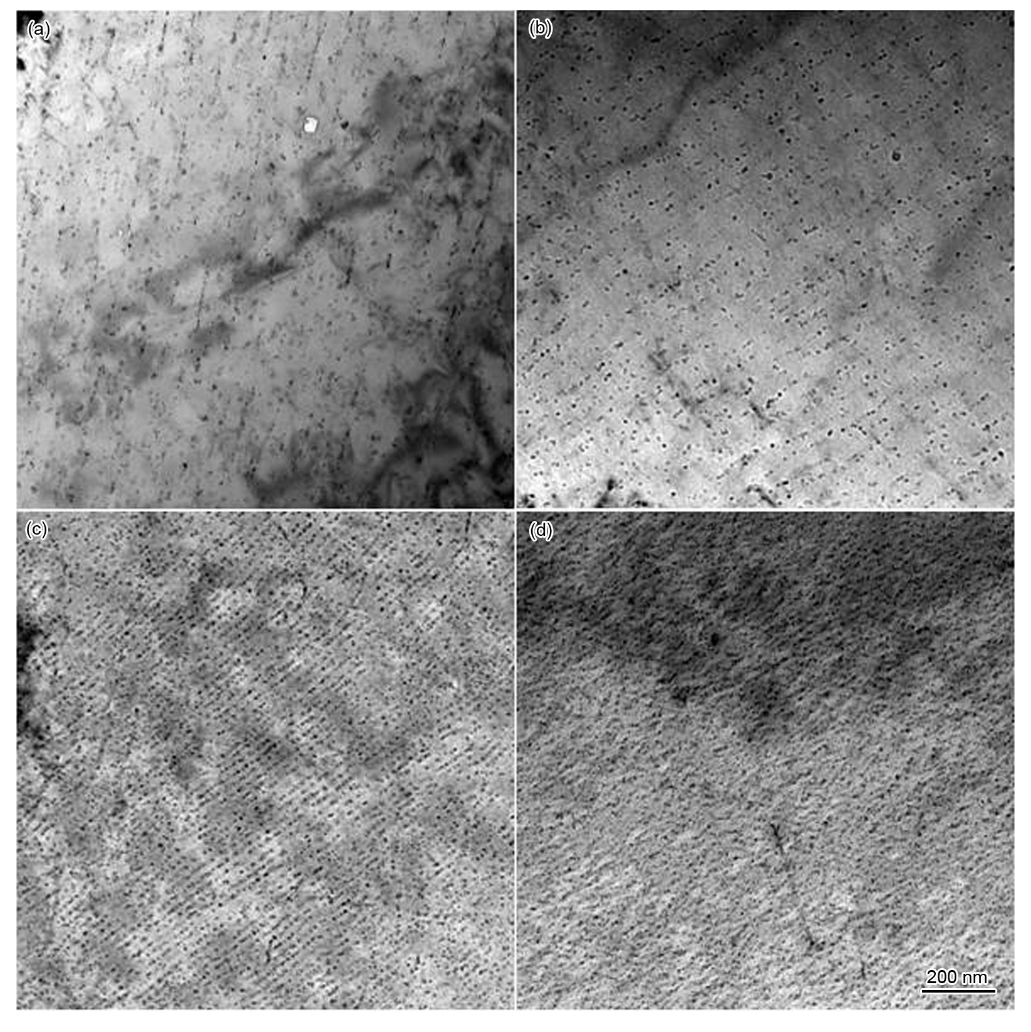


图5 不同温度等温后相间析出碳化物的TEM像

Fig.5 TEM images of curved interphase precipitation (CIP) carbides with irregular sheet spacing at 690 ℃ (a), CIP carbides with regular sheet spacing at 660 ℃ (b), a mixture of planar interphase precipitation (PIP) carbides and CIP carbides with regular sheet spacing at 630 ℃ (c) and PIP carbides at 600 ℃ (d)

物分布形态为具有不规则层间距的CIP (图5a); 660 ℃等温后, 试样的相间析出碳化物分布形态为具有规则层间距的CIP (图5b); 630 ℃等温后, 试样的相间析出碳化物分布形态为具有规则层间距的CIP和PIP共存(图5c); 600 ℃等温后, 试样的相间析出碳化物分布形态为PIP (图5d). 可见, 随等温温度的降低, 相间析出碳化物形态分布逐渐由CIP向PIP演变.

通过对TEM像进行测量分析, 可以得到相间析出碳化物所在面面间距L_1和相间析出碳化物所在面内析出物间距L_2, 其中L_1可以直接从TEM像中测量得出, 而L_2可以通过下式进行计算:

$$L_2 = (Lt/n)^{1/2} \tag{1}$$

式中, t为试样薄区厚度; n为相间析出碳化物所在面内单位长度L上存在的相间析出碳化物的个数. 经过测量和计算得出, 在690, 660, 630和600 ℃等温后, L_1分别为26.1, 19.2, 15.3和12.6 nm; L_2分别为52.6, 48.3, 46.0和42.1 nm. 可见, L_1和L_2均随等温温度的降低而减小, 这种变化趋势与文献[9,11,18~21]得出的结论一致.

对于PIP, 一个铁素体晶粒中的相间析出碳化物会在多个不同晶面指数的晶面析出, 如图6所示. 图6a和c分别为在630和600 ℃等温后试样中的相间析出碳化物的TEM像, 图6b和d分别为相应的选区电子衍射(SAED)谱. 通过对SAED谱的标定分析可知, 630 ℃保温时, 试样中的相间析出碳化物所在平面平行于铁素体的$(03\bar{5})$, $(0\bar{5}3)$和$(0\bar{1}1)$面; 600 ℃保温时, 试样中的相间析出碳化物所在平面平行于铁素体的(011), (012)和(013)面.

图7a和c分别为660和600 ℃等温后试样中的相间析出碳化物的HRTEM像. 可以看出, 相间析出碳化物完全嵌在铁素体基体中, 且两者之间的叠加效

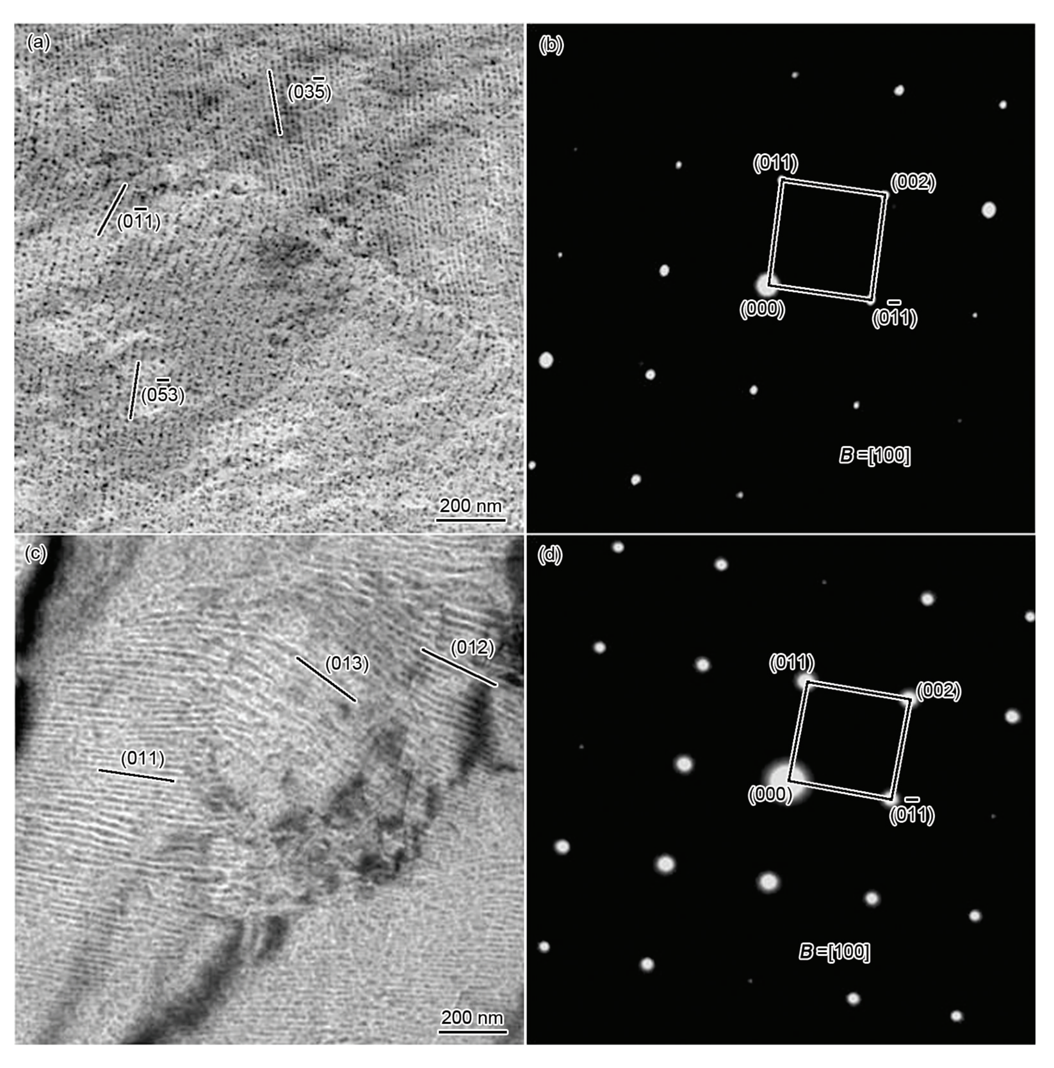


图6 630和600 ℃等温后试样中的相间析出碳化物的TEM像和SAED谱

Fig.6 TEM images (a, c) and corresponding SAED patterns (b, d) of the interphase precipitation carbides in specimens isothermally treated at 630 ℃ (a, b) and 600 ℃ (c, d) for 20 min

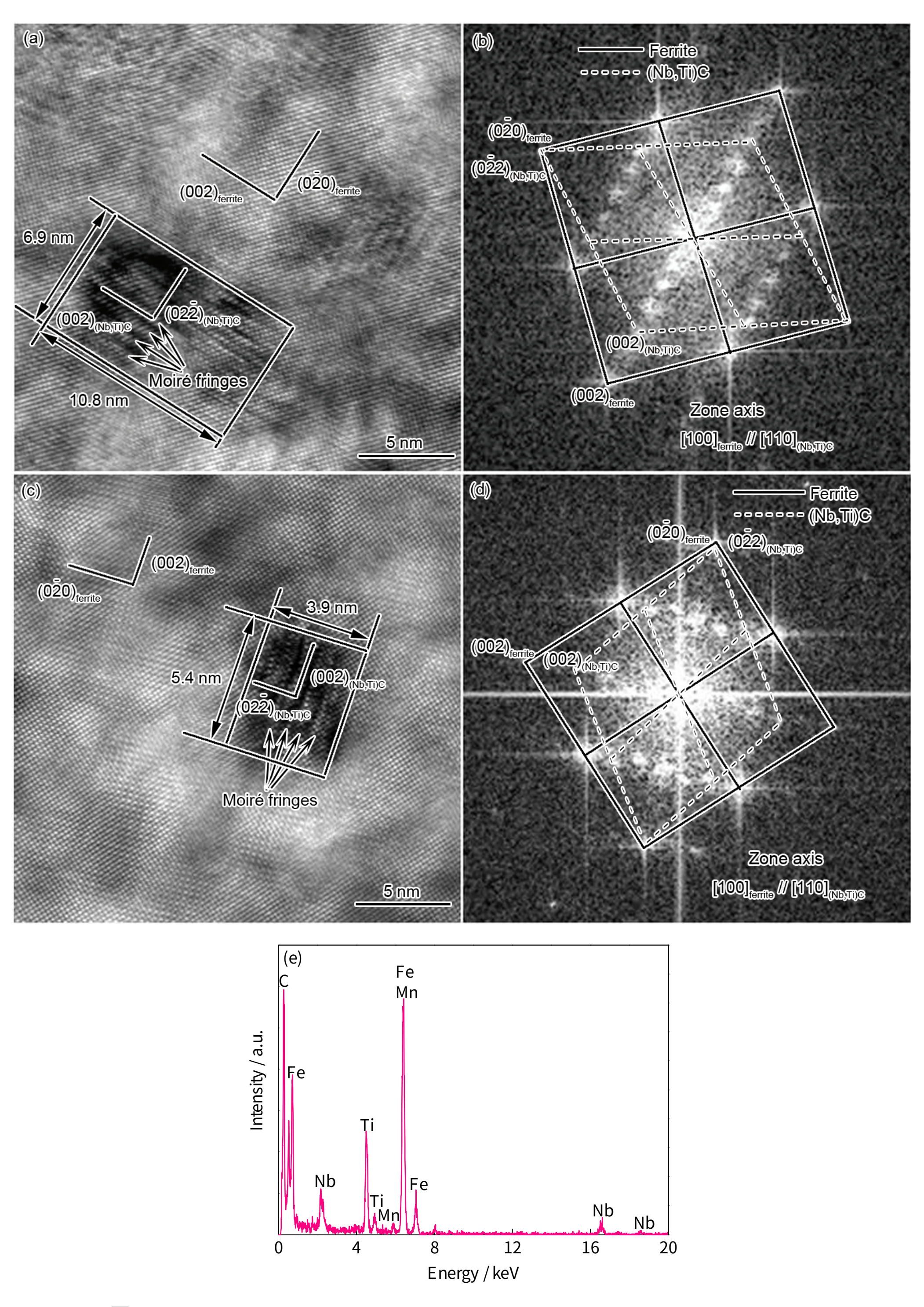


图7 660和600 ℃等温后试样中的相间析出碳化物的HRTEM像、Fourier变换衍射谱和EDS

Fig.7 HRTEM images (a, c), corresponding fast Fourier transformed diffractograms (b, d) and the EDS (e) of the interphase precipitation carbides in specimens isothermally treated at 660 ℃ (a, b) and 600 ℃ (c~e) for 20 min

应产生了清晰的Moiré条纹. 经过测量可知, 图7a和c中相间析出碳化物沿平行于Moiré条纹方向的尺寸分别为10.8和5.4 nm, 沿垂直于Moiré条纹方向的尺寸分别为6.9和3.9 nm. 对不同温度等温后试样中的相间析出碳化物进行多次测量取平均值得出, 相间析出碳化物的尺寸均随等温温度的降低而减小.

相间析出碳化物的晶体结构及其与基体之间的取向关系可以通过Fourier变换来确定. 经分析可知, 660和600 ℃等温后试样中的相间析出碳化物均具有NaCl型晶体结构, 与基体均符合B-N关系[10,22]: $[100]_{ferrite}//[110]_{carbide}$, $(001)_{ferrite}//(001)_{carbide}$ 和 $(0\bar{1}0)_{ferrite}//(01\bar{1})_{carbide}$, 如图7b和d所示. 图7e为图7c

中相间析出碳化物的EDS谱, 可确定相间析出碳化物为(Nb, Ti)C.

2.3 显微硬度

由于试样在不同温度等温后均呈现典型的"铁素体+马氏体"双相组织, 马氏体会对周围的铁素体硬度产生影响, 且在靠近晶界处会有部分晶界强化[22], 因此进行Vickers硬度测量时, 通常选择尺寸较大的铁素体晶粒中心进行测量. 图8给出了在不同温度等温后试样的Vickers硬度. 可见, 随等温温度的降低, Vickers硬度由197 HV增加至263 HV, Vickers硬度的增加主要源于析出强化.

3 分析与讨论

3.1 析出强化

碳化物与位错的交互作用符合"Orowan机制"[23,24], 即滑移的位错与碳化物接触时, 碳化物会阻碍位错的运动并使其弯曲, 当位错所受应力超过位错绕过碳化物所需临界应力时, 位错线将绕过碳化物并留下一系列位错环. 析出强化增量可以通过下式进行计算[9]:

$$\Delta\sigma_{pre} = \frac{Gb}{L_2} \tag{2}$$

式中, $\Delta\sigma_{pre}$ 为析出强化对于屈服强度的贡献, G为基体切变模量, b为位错Burgers矢量模. 计算得出, 在690, 660, 630和600 ℃保温时, 析出强化对屈服强度的贡献值分别为380, 414, 434和475 MPa, 均大于300 MPa. 可见, 随等温温度的降低, 析出强化量显著增大.

3.2 相间析出形核位置

目前为止, 所有关于相间析出碳化物形核位置的研究[11,13,14]均得出, 相间析出碳化物是在铁素体与奥氏体界面上形核. 为了进一步确认是在靠近相界的铁素体中形核还是在奥氏体中形核, 本工作通过计算相间析出(Nb, Ti)C与铁素体和奥氏体的错配度来确定相间析出碳化物的形核位置, 其中(Nb, Ti)C的晶格常数可以通过下式进行计算[17]:

$$d_{(002)_{(Nb,Ti)C}} = a_{(Nb,Ti)C} / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{3}$$

式中, $d_{(002)_{(Nb,Ti)C}}$ 为(Nb, Ti)C的(002)面间距, 经测量为0.217 nm; $a_{(Nb,Ti)C}$ 为(Nb, Ti)C的晶格常数; h, k和l为晶面指数, 分别为0, 0和2. 将参数代入上式, 可得 $a_{(Nb,Ti)C}$ 为0.434 nm. (Nb, Ti)C与铁素体之间的错配度δ_1可通过下式进行计算[17]:

$$\delta_1 = \frac{a_{(Nb,Ti)C} - \sqrt{2}\, a_{ferrite}}{a_{(Nb,Ti)C}} \tag{4}$$

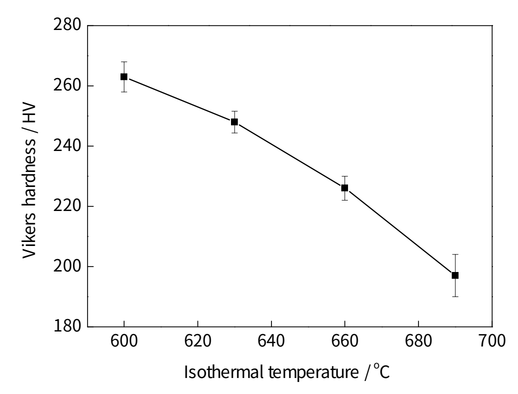


图8 不同温度等温后试样的Vickers硬度

Fig.8 Vickers hardness of the specimens isothermally treated at different temperatures for 20 min

式中, $a_{ferrite}$ 为铁素体的晶格常数, 取值为0.286 nm. 经计算δ_1=6.8%. 若相间析出碳化物在奥氏体中形核, 则在形核初期需要与基体符合cube-cube关系[25], 即: $[010]_{austenite}//[010]_{(Nb,Ti)C}$, $(100)_{austenite}//(100)_{(Nb,Ti)C}$, (Nb, Ti)C与奥氏体之间的错配度$\delta_2$可用下式进行计算[17]:

$$\delta_2 = \frac{a_{(Nb,Ti)C} - a_{austenite}}{a_{(Nb,Ti)C}} \tag{5}$$

式中, $a_{austenite}$ 为奥氏体的晶格常数, 取值为0.356 nm. 经计算, δ_2=18%.

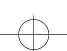
通过计算可知, 相间析出碳化物在铁素体中形核的错配度远小于在奥氏体中的. 因此, 若要产生成层状排列特征的相间析出碳化物, 其应在靠近奥氏体与铁素体相界的铁素体中形核长大.

4 结论

(1) 不同温度等温淬火均得到铁素体与马氏体的混合组织, 且随等温温度的降低, 铁素体的体积分数先增加后减小, 在630 ℃等温获得的铁素体的体积分数最大, 与热膨胀实验结果相互印证.

(2) 不同温度等温后均可观察到相间析出碳化物, 降低等温温度可显著细化相间析出碳化物所在面面间距、相间析出碳化物所在面内析出物间距及相间析出碳化物尺寸. 具有层状分布特征的相间析出碳化物所在面呈现弯曲和平直2种形态, 且随着温度的降低, 相间析出碳化物的分布形态逐渐由CIP向PIP演变.

(3) 经HRTEM确定相间析出碳化物具有NaCl型晶体结构, 晶格常数为0.434 nm, 与铁素体基体符合B-N关系. 经EDS分析确定其为(Nb, Ti)C. 通过计算相间析出碳化物和基体的错配度, 确定相间析出碳化物在靠近奥氏体和铁素体相界的铁素体中



形核.

(4) 利用Orowan机制对析出强化量进行估算得出, 析出强化对实验钢屈服强度的贡献均大于300 MPa, 且随等温温度的降低, 析出强化量显著增大.

感谢东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室高翔宇老师在透射电镜样品分析及论文完成过程中给予的大力帮助.

参考文献

[1] Guo J, Shang C J, Yang S W, Guo H, Wang X M, He X L. *Mater Des*, 2009; 30: 129

[2] Manohar P A, Chandra T, Killmore C R. *ISIJ Int*, 1996; 36: 1486

[3] Chen J, Chen X W, Tang S, Liu Z Y, Wang G D. *Mater Sci Forum*, 2013; 749: 243

[4] Cizek P, Wynne B P, Davies C H J, Muddle B C, Hodgson P D. *Metall Mater Trans*, 2002; 33A: 1331

[5] Funakawa Y, Shiozaki T, Tomita K, Yamamoto T, Maeda E. *ISIJ Int*, 2004; 44: 1945

[6] Okamoto R, Borgenstam A, Ågren J. *Acta Mater*, 2010; 58: 4783

[7] Yen H W, Chen C Y, Wang T Y, Huang C Y, Yang J R. *Mater Sci Technol*, 2010; 26: 421

[8] Chen C Y, Yen H W, Kao F H, Li W C, Huang C Y, Yang J R, Wang S H. *Mater Sci Eng*, 2009; A449: 162

[9] Yen H W, Huang C Y, Yang J R. *Adv Mater Res*, 2010; 89: 663

[10] Yen H W, Huang C Y, Yang J R. *Scr Mater*, 2009; 61: 616

[11] Yen H W, Chen P Y, Huang C Y, Yang J R. *Acta Mater*, 2011; 59: 6264

[12] Chen M Y, Yen H W, Yang J R. *Scr Mater*, 2013; 68: 829

[13] Smith R M, Dunne D P. *Mater Forum*, 1988; 11: 166

[14] Honeycombe R W K. *Metall Trans*, 1976; 7A: 915

[15] Ricks R A, Howell P R. *Acta Metall*, 1983; 31: 853

[16] Bhadeshia H K D H. *Prog Mater Sci*, 1985; 29: 321

[17] Jang J H, Lee C H, Heo Y U, Suh D W. *Acta Mater*, 2012; 60: 208

[18] Batte A D, Honeycom R W. *J Iron Steel Inst*, 1973; 211: 284

[19] Sakuma T, Honeycombe R W K. *Met Sci*, 1984; 18: 449

[20] Freeman S, Honeycombe R W K. *Met Sci*, 1977; 11: 59

[21] Chen J, Lü M Y, Tang S, Liu Z Y, Wang G D. *Acta Metall Sin*, 2014; 50: 524
(陈 俊, 吕梦阳, 唐 帅, 刘振宇, 王国栋. 金属学报, 2014; 50: 524)

[22] Campos S S, Morales E V, Kestenbach H J. *Mater Charact*, 2004; 52: 379

[23] Furuhara T, Aaronson H I. *Scr Mater*, 1988; 22: 1635

[24] Kocks U F. *Acta Metall*, 1966; 14: 1629

[25] Enomoto M. *Met Mater Int*, 1998; 4: 115

(责任编辑:毕淑娟)

